1835

Magonty



DE
L'ELECTROCHIMIE
OU
RELATIONS
QUI EXISTENT
ENTRE LES ACTIONS CHIMIQUES ET LES ACTIONS ÉLECTRIQUES.

THÈSE

présentée

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le   février 1835,

PAR HENRI MAGONTY,

de Bordeaux,

Pharmacien interne à l'Hôtel-Dieu, ancien préparateur de chimie à l'Athénée royal de Paris.

Les théories que nous allons discuter maintenant ne sont point, sans doute, encore des vérités absolues, et chacun peut en penser ce que bon lui semble. (DUMAS, *j. ph.*)



A PARIS,
DE L'IMPRIMERIE DE POUSSIELGUE,
IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.
1835.

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange. . .	Directeur.
Pelletier.	Directeur adjoint.
Robiquet.	Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Soubeiran.	Physique.
Caventou.	Toxicologie.
Le Canu.	Pharmacie.
Guiart. . . . . Clarion.	Botanique.
Guibourt. . . . . . . Guilbert.	Histoire naturelle.

EXAMINATEURS DÉLÉGUÉS PAR LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Dumeril.
Richard.
Deyeux.

À MON PÈRE ET A MA MÈRE.

Reconnaissance, dévouement!

A monsieur Leupold,

OFFICIER DE L'UNIVERSITÉ, PROFESSEUR DE MATHÉMATIQUES TRANSCENDANTES ET DE PHYSIQUE AU COLLÉGE ROYAL DE BORDEAUX.

Hommage de son élève

H. MAGONTY.

DE

L'ÉLECTROCHIMIE.



On peut définir l'électrochimie cette partie de la science qui lie avec les phénomènes électriques les combinaisons chimiques, en accordant à l'électricité ce que les anciens chimistes attribuaient à une force occulte, *l'affinité.*

Les efforts multipliés des chimistes pour établir la théorie électrochimique, l'enthousiasme qu'elle a causé dans le monde savant lors de son apparition, les conséquences heureuses qu'elle a données et qu'elle donnera encore, déposent assez haut de son importance; et c'est, à mon avis, une des plus belles conquêtes que la science ait pu faire depuis Lavoisier. En effet, à la place d'un mot vague qui n'expliquait rien en voulant tout expliquer, nous avons une théorie positive ou du moins très probable, qui nous permet de grouper les faits, de les expliquer, même de les prévoir; et ainsi disparaissent peu à peu ces désespérantes anomalies qui entravaient jusqu'ici l'essor de la science! Gloire, gloire donc au génie immortel des Berzelius, des Davy, des Bequerel, qui a légué à la génération qui s'avance une théorie si féconde, destinée à faire de la chimie moderne la science universelle.

C'est donc autant pour payer un juste tribut de mon admiration aux illustres chimistes, qui tour à tour se sont occupés d'électrochimie, que pour soumettre au juge-

ment de l'école de pharmacie de Paris quelques idées théoriques sur cette matière, que j'ai choisi ce sujet pour dissertation probatoire. Que si, à propos des idées spéculatives que j'émettrai, on me reproche de substituer à une théorie déjà admise depuis long-temps, et par conséquent familière à tout le monde, des considérations hypothétiques, je repondrai avec M. Berzelius : « Nous avons une théorie quand elle explique tous les faits connus, lorsqu'elle est généralement adoptée il est souvent très utile pour la science que l'on puisse prouver que les *faits admettent encore une autre explication.* »

Et d'ailleurs qui peut affirmer que la science ne changera pas de face, et dire que la théorie en est impérissable ?..... N'est-il pas au contraire plus sage de ne regarder les théories que comme transitoires, bonnes quand elles expliquent tous les faits connus, et devant être modifiées, quelquefois même tout à fait changées, quand apparaissent des phénomènes anomaux? Par suite ne doit-on pas se mettre en garde contre des idées anciennement reçues, pouvant devenir routinières, et rechercher si les faits ne peuvent recevoir encore une autre explication?

Je diviserai cette dissertation en trois parties : la première sera consacrée à un court historique et à l'exposition de l'action décomposante de la pile ; la seconde comprendra les phénomènes électriques dans les combinaisons chimiques ; enfin dans la troisième j'examinerai les conséquences qu'on a tirées de la théorie électrochimique, et les modifications qu'il faudrait lui faire subir pour répondre à quelques objections qu'on pourrait lui faire.

PREMIÈRE PARTIE.

Ainsi que toutes les grandes découvertes, la théorie électrochimique a été revendiquée par beaucoup d'au-

teurs, l'amour-propre des uns, la susceptibilité jalouse des autres tendent tour à tour à la rendre moderne ou ancienne, et tandis que quelques chimistes en découvrent les premiers germes dans les mémoires de Wilke et le langage mystique et obscur de Winterl et de Ritter ; d'autres, à l'exemple de Davy et de Berzelius, l'attribuent à l'expérience fortuite de la décomposition de l'eau, faite le 30 avril 1800 par Nicholson et Carlisle. Ces deux physiciens, en construisant une pile voltaïque avec des pièces de monnaie, des plaques de zinc et des rondelles humides de carton, sentirent une odeur d'hydrogène qu'ils attribuèrent tout naturellement à la décomposition de l'eau sous l'influence de l'électricité. Déjà quelques années auparavant, en 1781, Cavendisch avait prouvé que l'eau était composée d'oxigène et d'hydrogène.

Nicholson et Carlisle ne bornèrent pas là leurs recherches sur l'action décomposante de la pile; ils soumirent plusieurs solutions métalliques à l'influence des deux pôles électriques, et annoncèrent ce résultat remarquable que, dans le cas de décomposition, la base était toujours attirée par le pôle négatif et l'acide par le pôle positif. Cruickshank poursuivit des recherches analogues et obtint la décomposition des muriates de soude, de magnésie, d'ammoniaque, etc. : résultats complétement confirmés par le docteur Henry. La décomposition de l'acide nitrique et de l'alcool par Vassali-Eudi, puis les travaux de Pacchianini, de Chomprié, de Riffault, de Davy, de Berzelius, de Bequerel et de presque tous les auteurs modernes ont successivement fait connaître de nouveaux faits, et mis hors de doute la propriété que possède la pile de défaire les composés chimiques.

Que si, dans le commencement, on a souvent remarqué des faits anomaux et contradictoires, ces faits ont par la

suite été expliqués d'une manière satisfaisante ; et, il faut l'espérer, les anomalies qui restent encore disparaîtront devant un examen plus attentif. Ainsi dans la décomposition de l'eau par la pile on voyait au pôle positif apparaître un acide qu'on regarda d'abord comme d'origine électrique, et que par suite Brugnatelli appela *acide électrique*. Au pôle négatif se manifestait de l'alcali fixe et, dans l'ignorance où l'on était alors des phénomènes électrochimiques, on attribua ce corps à la décomposition de l'eau ; mais on reconnut bientôt que l'acide et l'alcali provenaient de la décomposition de matières étrangères, animales, végétales et même minérales dont on se servait sans précaution pour ces sortes d'expériences.

Quelquefois aussi les vases de verre sont attaqués et donnent alors naissance à des résultats qui durent, à cette époque, conduire dans une fausse route ceux qui se livraient à ces recherches.

D'autres erreurs, qui plus tard furent reconnues, pourraient encore être citées ici, mais sans nul avantage; aussi je me hâte de revenir à l'action décomposante de la pile et de la rendre évidente par de nouveaux faits.

Ici les exemples ne me manquent pas, je n'ai que l'embarras du choix ; car dans cette courte esquisse et au milieu de cette innombrable série de travaux, tous plus ou moins importants, je dois nécessairement me borner aux faits les plus saillants. Je ne citerai donc que les belles recherches de H. Davy sur la décomposition des alcalis. Cet illustre chimiste en faisant communiquer les deux pôles d'une pile énergique avec un morceau de potasse caustique, et ayant soin surtout, comme l'indiqua le docteur Seebechk, que le pôle négatif fût un globule de mercure, obtint un amalgame solide qui par la distillation lui donna du potassium. La soude, la baryte, la strontiane, la chaux,

la magnésie lui donnèrent des résultats analogues. Toutes ces bases se transformaient en métal et en oxigène, et dès lors la chimie inorganique eut une marche uniforme, puisque dans les alcalis et les terres on ne vit plus que des oxides métalliques, et que les dénominations de sels à base terreuse, sels à base alcaline ont logiquement disparu pour toujours!

Il était réservé à l'immortel auteur de la découverte du potassium, au célèbre H. Davy d'apercevoir et de dire les relations qui devaient exister entre les phénomènes chimiques et l'électricité, aussi dans un mémoire fort remarquable, publié en 1808, trouvé-t-on cette opinion discutée avec talent, opinion basée sur des expériences concluantes; plus tard les mémoires de Berzelius, de Nobili, d'Ampère, de Bequerel, de Faraday sont venus donner aux opinions de Davy une puissante autorité, et ont constitué la théorie électrochimique telle que nous l'avons aujourd'hui.

D'après ce qui précède, il est bien démontré que lorsqu'on soumet un corps composé à l'action de la pile, dans des circonstances favorables, ce corps est décomposé; si c'est un corps oxigéné binaire, l'oxigène se rend au pôle positif et le radical au pôle négatif; si c'est un sel, l'acide se comportera comme l'oxigène et la base comme le radical de l'exemple précédent, en supposant toutefois que ni l'acide ni la base ne soient à leur tour décomposés. On peut faire cette dernière expérience en mettant dans un tube en U la solution saline colorée avec du sirop de violettes, et faisant rendre dans chacune des deux extrémités du tube un des pôles de la pile. Après quelques instants le côté positif se colore en rouge et le côté négatif en vert; si on opère sur un sel de la première section, la présence de l'acide dans l'une des branches et de l'al-

cali dans l'autre expliquent assez cette double coloration.

Mais comment se fait-il que le sel ait été décomposé? pourquoi sous l'influence de la pile les corps subissent-ils cette décomposition?

Si l'on suppose, avec les partisans de la théorie électro-chimique, que les corps sont doués d'une propriété électrique particulière, et que la combinaison n'a lieu qu'en vertu de la différence des deux fluides; si, en d'autres termes, on ne voit dans une combinaison que l'attraction de deux électricités opposées, le phénomène de la décomposition par la pile deviendra tout naturel, lorsque avant il était inexpliquable. En effet si deux corps A et B se sont combinés en vertu d'une tendance électrique opposée pour former un composé A B, la décomposition par la pile n'aura plus rien d'étonnant puisque nous voyons A et B obéir à des forces plus grandes et opposées aux premières. Ainsi en faisant l'électricité de A et de B = 1, et qu'on prenne une pile dont l'intensité soit égale à 2, il est clair que A B sera décomposé puisque la force qui tenait les éléments réunis sera vaincue par une force double. D'une autre part l'expérience démontre que la décomposition est d'autant plus rapide que l'entensité électrique est plus grande, c'est à dire que les électricités des pôles et des éléments du corps sont plus opposés.

Dans ces sortes de réactions l'élément électronégatif devra être attiré par le pôle positif et l'élément positif par le pôle négatif. De là on pourra conclure, en général, que l'oxigène et les acides sont des corps essentiellement négatifs, tandis que les métaux et leurs oxides sont essentiellement positifs.

Sons l'influence d'un courant électrique assez fort, les éléments sont mêmes *transportés* d'un vase dans un autre.

Ainsi, pour décomposer un sel, au lieu d'un tube en U dont j'ai parlé tout à l'heure on peut se servir de deux éprouvettes à pied A et B, communiquant ensemble par un siphon ou mieux encore par de l'amiante humide. Qu'on mette dans A la solution saline, et dans B de la teinture de tournesol, qu'on introduise le pôle négatif dans la première, et le pôle positif dans la seconde, et peu de temps après on verra le vase B se colorer en rouge. L'acide aura donc été transporté dans ce vase en passant dans le siphon ou sur l'amiante.

Il semble même que dans ce *transport* les corps sont presque indifférents aux réactions ordinaires de la chimie, attirés qu'ils sont vers les pôles avec une plus grande énergie. Ainsi, en prenant trois éprouvettes, faisant communiquer la première et la seconde, la seconde et la troisième par de l'amiante, et mettant dans la première, que je désigne par A, une solution saline; dans la deuxième, que je désigne par B, de la teinture de tournesol, et dans la troisième C de l'eau distillée; puis faisant communiquer la première A avec le pôle négatif et la troisième avec le pôle positif, le sel sera encore décomposé; l'acide se rendra dans le troisième vase C, aura traversé par conséquent la teinture de tournesol placée dans B, et celle-ci n'aura pas été rougie. Si à la teinture de tournesol dans le vase B on substituait une solution de potasse, de soude ou d'ammoniaque, le résultat serait encore le même, c'est à dire que l'acide passerait au travers de ces solutions sans s'y arrêter, pour se rendre dans le troisième vase C. Seulement avec des solutions concentrées l'action serait plus lente; mais en définitive elle aurait toujours lieu. Le même phénomène apparaîtrait encore, mais en sens inverse, si on changeait les pôles, et qu'à la place de la teinture de tournesol et des solutions alcalines on mît un acide

étendu. La base du sel décomposé traverserait encore le vase B, où se trouve l'acide, se rendrait dans le vase négatif A, cette base fût-elle insoluble comme la magnésie, par exemple.

C'est ainsi que les éléments chimiques semblent perdre toute leur force d'affinité pendant qu'ils se trouvent sous l'influence d'un courant électrique qui les emporte; car ils obéissent alors à une attraction plus puissante, et leurs électricités tendent à se combiner avec celles des pôles. Néanmoins le transport si remarquable que je viens de signaler ne se montre pas constamment; il est une circonstance qui s'y oppose et qui, loin de donner un démenti à la théorie électrochimique, lui prête au contraire une nouvelle force, elle lie intimement, avec la réaction ordinaire de la chimie, celles qui se produisent sous l'influence de l'électricité.

En effet, qu'on décompose un sulfate soluble, par exemple, en se servant des trois éprouvettes A, B, C, disposées comme précédemment; que le fil négatif communique avec l'éprouvette A, le fil positif avec C; que B contienne une solution d'oxide de baryum, C de l'eau distillée, et A la solution du sulfate: l'acide sulfurique ne parviendra pas jusqu'en C, mais en B il se formera du sulfate de baryte. En général chaque fois qu'il pourra se former un corps insoluble, celui-ci se formera toujours; et ici la tension électrique est vaincue par l'insolubilité du corps qui peut prendre naissance. C'est, en un mot, le même phénomène qui se produit dans les réactions ordinaires du laboratoire.

On connaît les heureux résultats auxquels ces différentes observations ont conduit M. Bequerel, dont les expériences sont, pour ainsi dire, devenues populaires; expériences qui démontrent d'une manière évidente la

part que prend l'électricité dans les combinaisons chimiques. Ce célèbre physicien, s'écartant de la route battue par ses devanciers, a fait voir que, avec des forces excessivement faibles, on pouvait opérer des décompositions et même des combinaisons nouvelles, dont la nature, jusqu'à lui, s'était exclusivement réservé le monopole.

Ainsi que dans un tube de verre fermé par un bout on mette du deutoxide de cuivre, du nitrate de cuivre et une lame du même métal, qui soit en contact avec le deutoxide ; au bout d'une quinzaine de jours, on verra de petits cristaux octaédriques de protoxide se déposer sur la lame métallique, un peu au dessus du deutoxide. Dans cette réaction la partie de la solution saline, en contact avec le deutoxide, forme du sous-nitrate et se polarise contrairement avec la partie neutre de la solution ; de sorte que la lame de cuivre devient les deux pôles d'une petite pile, qui n'est pas assez énergique pour décomposer entièrement la base du nitrate, mais suffisante pour déterminer la formation du protoxide à son pôle négatif. D'autres métaux, avec leurs solutions salines et leurs oxides, produisent des résultats analogues. (1)

En suivant les travaux de M. Bequerel, on voit qu'on peut former des chlorures doubles, des idiodures doubles, des sulfures naturels, etc., et je regrette que les bornes étroites dans lesquelles je dois nécessairement me renfermer, ne me permettent pas d'en donner ici un plus ample détail. Cependant je ne puis résister au plaisir de citer encore un des nombreux faits annoncés par cet habile physicien. En plaçant dans un tube de verre fermé par un

(1) A l'époque où parurent ces résultats, M. John Davy, qui se livrait aux mêmes recherches et qui de son côté les obtenait également, les publiait simultanément avec ceux de M. Bequerel.

bout un couple voltaïque argent et charbon, puis de l'acide chlorhydrique, celui-ci est décomposé, et il se forme sur le métal du chlorure d'argent en cristaux octaédriques, comme celui que fournit la nature, tandis que l'hydrogène se combinant avec le carbonne, élément électro-négatif, forme de l'hydrogène carbonné, qui se dégage.

L'électricité voltaïque n'est pas la seule qui puisse décomposer les corps, et l'on peut aussi revendiquer cette propriété pour l'électricité ordinaire. Car, bien avant la découverte de la décomposition de l'eau par Nicholson et Carlisle, Paets, Van Trootswyk et Deiman en 1789, de Pearson en 1797, avaient aperçu quelque chose de semblable en opérant avec la machine électrique. Plus tard Wollaston mit hors de doute cette propriété, et M. Faraday, dans plusieurs mémoires tout récemment publiés, a fait voir que la machine électrique pouvait décomposer l'eau, mais d'une manière toute particulière. Ainsi, d'après ce chimiste, l'hydrogène et l'oxigène se dégageraient simultanément à chacun de ces deux fils de platine, représentant les deux extrémités de la machine. « Si l'on remarque quelques différences dans la réaction, elles tiennent, ajoute le même savant, à ce que l'électricité des machines, en raison de sa haute tension, passe à travers l'eau et diverses solutions salines aussi vite qu'elle se produit, quelle que soit la longueur du trajet; il n'en est pas de même de l'électricité voltaïque, qui s'affaiblit avec la distance. »

Cette propriété, que possède la machine électrique de décomposer les corps, m'a fait penser qu'elle devait aussi séparer les éléments de l'air, l'oxigène et l'azote, lorsqu'on tourne son plateau pour la charger d'électricité; que l'atmosphère qui se trouve à l'extrémité vitrée du conducteur devait contenir plus d'oxigène et par conséquent moins

d'azote que l'air ordinaire ; et inversement que si l'autre extrémité pouvait garder son fluide résineux, l'atmosphère qui l'entourerait serait très azoté.

Pour rechercher ce fait je m'y suis pris de la manière suivante : près de l'extrémité vitrée du conducteur d'une machine électrique j'ai placé un isoloir, et au dessus une cuvette remplie de mercure ; une tige métallique établissait une communication entre le bouton de la machine et le bain mercuriel ; enfin sur celui-ci était renversé une éprouvette également remplie de mercure. La roue a été mise en mouvement, et je me suis assuré que le bain métallique s'électrisait.

Si l'air était polarisé, nécessairement celui de la surface du mercure devait l'être le plus ; et par conséquent contenir la plus grande proportion d'oxigène, puisqu'il représentait le pôle positif. Je devais donc le recueillir de préférence à tout autre ; c'est en effet ce que je fis en soulevant légèrement la cloche et en ne permettant à l'air d'y rentrer que bulle à bulle. Les petites bulles avaient même un aspect particulier : elles étaient alongées, glissaient le long des parois de la cloche, et étaient comme poussées par un courant. L'air ainsi recueilli a été analysé à l'aide de l'eudiomètre, et les résultats ont répondu à la théorie ; car ayant opéré sur un mélange gazeux de 69 parties, qui contenait 31 d'air, le résidu après la détonation était de 47,6, d'où l'absorption — 21,4 la quantité d'oxigène $\frac{31,4}{3}$ 7,13. Ainsi 31 d'air contient 7,13 d'oxigène, ou 100 contiennent 23 au lieu de 21.

De là je pouvais conclure que l'air avait été en partie décomposé et qu'à l'extrémité positive de la machine il y avait plus d'oxigène qu'auparavant. Ce fait était trop important pour ne pas l'examiner encore, et varier l'expé-

rience pour m'en assurer davantage. J'ai donc voulu recueillir une nouvelle quantité d'air par un autre procédé. Pour cela j'ai pris deux éprouvettes pleines d'air ordinaire, bien bouchées et communiquant ensemble par un tube de verre qui passait par les bouchons. Dans l'une, que je désignerai par éprouvette A, j'ai introduit, au travers du bouchon, un fil de platine passé dans un tube de verre et descendant jusqu'au fond de l'éprouvette; ce fil a été mis ensuite en communication avec le conducteur de la machine, et pendant une demi-heure sans discontinuer on a fait tourner le plateau. Si, comme l'indiquait la première expérience, l'air se décomposait, il faudrait que le gaz de l'éprouvette A contînt plus d'oxigène que celui de l'éprouvette B, puisqu'il était en communication directe avec le pôle positif. Pour m'en assurer j'ai débouché sous le mercure les deux cloches A et B; les gaz ont été analysés par l'eudiomètre, et j'ai obtenu pour résultats ceux de l'analyse ordinaire de l'air; il n'y avait donc pas eu de polarisation. J'ai voulu encore procéder par un autre moyen: j'ai placé sur un bain de mercure en communication avec l'extrémité vitrée du conducteur une cloche étranglée par sa partie moyenne et remplie d'air; la roue a été mise en mouvement pendant une demi-heure, puis à l'aide d'un chalumeau j'ai séparé les deux parties de la cloche. Si l'air s'était polarisé je devais avoir dans celle qui était immédiatement sur le mercure de l'air plus oxigéné, et dans l'autre de l'air plus azoté, et l'analyse m'a encore donné des résultats semblables au précédent, ce qui m'a bien convaincu que l'air n'avait pas été polarisé. Cependant à l'aide de la pile j'en ai obtenu la décomposition, puisque dans un tube en U étranglé à sa courbure, j'ai introduit les deux pôles de la pile et les ai fait plonger de manière à ce qu'ils étaient éloignés l'un de l'autre d'un demi-pouce

environ. Les extrémités du tube ont été bouchées avec soin et l'expérience abandonnée pendant une demi-heure le tube a été porté dans la cuve à mercure et coupé à sa partie étranglée. Voici le résultat de deux expériences différentes.

Première experienee.

Air cuivre	36.
Hydrogène	36.
Mélange	72.
Résidu	52, 4.
Absorption	19, 6.

D'où oxigène 96, 5, 86 ou pour 100, 18, 06.

Deuxième expérience.

Air zinc	44, 8.
Hydrogène	43, 2.
Mélange	88, 0.
Résidu	46, 4.
Absorption	41, 6.

D'où oxigène 13, 86, ou pour 100, 30, 49.

On vient de voir que les corps se décomposent sous l'influence des pôles électriques; une explication bien probable de cette décomposition a été donnée, en l'attribuant aux électricités particulières des éléments du corps composé; il reste maintenant, pour terminer ce qui a rapport aux décompositions, à rechercher de quelle manière elle ont lieu, en prenant pour exemple celle de l'ea par la pile.

On peut d'abord poser cette question : chaque molécule d'eau est-elle décomposée de manière que son oxigène se porte au pôle positif et son hydrogène au pôle négatif? S'il pouvait en être ainsi du milieu même de l'eau on verrait s'opérer le départ de l'oxigène et de l'hydrogène, qui en bulles plus ou moins nombreuses gagneraient les deux pôles de la pile, mais évidemment les choses ne doivent pas se passer ainsi, puisqu'on sait au contraire que les bulles gazeuses n'apparaissent que sur les fils des deux pôles. M. Th. de Grotthus a donc cherché une autre explication, et celle qu'il a donnée est excessivement ingénieuse.

Qu'on place les deux pôles dans l'eau; il est probable que les atomes négatifs se tourneront vers le pôle positif, et les atomes positifs vers le pôle négatif. On peut dès lors se représenter de la manière suivante l'arrangement que prendront ces atomes.

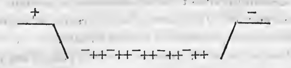
+ \ ⁻++⁻++⁻++⁻++⁻++⁻++ / −

En représentant les atomes d'oxigène par − et les atomes d'hydrogène par + l'atome d'oxigène se trouvant en présence du pôle positif + deviendra libre et se dégagera; d'un autre côté, les atomes d'hydrogène ++ en contact avec le pôle négatif − deviendront libres aussi, et on aura cette nouvelle suite d'atomes.

+ \ ++⁻++⁻++⁻++⁻++⁻ / −

Mais cet arrangement ne pourra avoir qu'une bien

courte durée, d'après ce qui vient d'être dit que les atomes négatifs doivent se trouver vers le pôle positif, et *vice versa*; il faudra donc que cette nouvelle suite d'atomes prennent cet autre arrangement :



Et dès lors le dégagement d'oxigène au pôle positif et d'hydrogène au pôle négatif doit avoir lieu comme dans le premier cas.

On voit donc qu'à chaque instant il doit s'opérer sur toute cette ligne une série de décomposition et de recomposition nouvelle, et que c'est en définitive aux deux pôles que doivent apparaître les molécules gazeuses. Cela est si vrai que si l'on prend deux éprouvettes pleines d'eau, communiquant ensemble par de l'amiante *humide*, et si on met dans l'une le fil positif, et dans l'autre le fil négatif d'une pile, on verra dans la première se dégager de l'oxigène et dans l'autre de l'hydrogène, car les molécules d'eau qui mouillent l'amiante éprouvent les décompositions et récompositions successives qui viennent d'être mentionnées. Si au lieu d'amiante on établit la communication avec deux doigts, il y aura encore dégagement de gaz dans chaque éprouvette, car encore l'humidité de nos organes se polarise comme celle de l'amiante. Mais qu'on établisse la communication avec une lame métallique, le dégagement d'hydrogène et d'oxigène aura lieu simultanément dans chacune des deux éprouvettes; car alors la chaîne des molécules sera interrompue, et ces dernières doivent devenir libres au point d'intersection.

Cette théorie que l'expérience confirme, a été plus tard

adoptée par Davy pour la décomposition des solutions salines.

Depuis cette époque M. Delarive a proposé une autre théorie de la décomposition, qui, je dois en convenir, ne me satisfait pas autant que la précédente; néanmoins, fidèle à mon rôle d'historien, je dois la rapporter ici, tout en donnant la préférence à celle de Grotthus.

Plonge-t-on, dit M. Delarive, les deux pôles d'une pile dans un liquide, il s'établit deux courants en sens inverse qui vont l'un du pôle positif au pôle négatif, et l'autre du pôle négatif au pôle positif. Le premier se combine dès son début avec la molécule négative, l'emporte avec lui jusqu'au pôle positif, où cette molécule déposée par le courant devient libre : il en est de même de la molécule positive, eu égard au second courant; de sorte que si dans leurs routes ces molécules en rencontrent d'autres avec qui elles puissent former des composés insolubles, la combinaison s'opère, et la molécule alors se soustrait au courant électrique.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans la première partie on a vu que les corps soumis dans certaines circonstances à une influence électrique étaient décomposés, et cette décomposition reçoit une explication satisfaisante si l'on suppose que les atomes se sont combinés en vertu d'une *tendance* électrique. On a vu en effet que tout se passait dans les phénomènes rapportés jusqu'ici comme si cette tendance existait; dans cette seconde partie il nous reste à démontrer que dans la combinaison de deux corps il y a aussi développement d'électricité, et à lier ces nouveaux faits avec ceux que nous avons déjà aperçus.

C'est une conséquence inévitable que si les corps sont doués d'une électricité propre et que leurs combinaisons

n'aient lieu qu'en vertu de fluides opposés, ils doivent donner lieu dans les combinaisons à des phénomènes électriques.

Fabroni est le premier qui ait émis cette opinion : Wollaston alla encore plus loin, et dit que dans la pile de Volta l'électricité n'était due qu'à des actions chimiques. D'après lui point d'électricité sans cela. Davy fit plusieurs expériences pour appuyer cette opinion, et annonça que dans les combinaisons chimiques l'oxigène et les acides manifestaient de l'electricité positive, tandis que les métaux et les bases donnaient de l'électricité négative. La chaleur, ajouta-t-il, qui facilite si bien les combinaisons, ne le fait qu'en exaltant principalement les électricités des élémens, sans parler toutefois de la facilité qu'elle leur donne de se mouvoir avec plus de liberté.

Ainsi qu'on prenne deux plateaux, l'un de cuivre et l'autre de soufre, qu'on les superpose à 50° F : ils manifesteront peu d'électricité; à 100 l'intensité sera plus forte, elle augmentera avec la température, et au point de fusion du soufre, température à laquelle la combinaison a lieu, l'intensité électrique sera la plus forte. Pour le dire en passant, on aurait résolu un problème bien intéressant de philosophie chimique, si on pouvait assigner mathématiquement les modifications que la température fait éprouver à l'électricité relative de chaque corps. De ce travail jaillirait, j'en suis sûr, une bien vive lumière ; et dès lors *à priori* on pourrait prédire des réactions nouvelles; une équation algébrique mettrait sur la voie des plus brillantes découvertes. Cette idée est sans doute venue se présenter à beaucoup de savants, et si nous n'avons pas encore une *mécanique chimique*, c'est que la science n'est peut être pas assez avancée pour qu'on ait pu vaincre toutes les difficultés.

Je reviens à la manifestation des phénomènes électriques produits dans les combinaisons. On manquait d'instruments sensibles pour saisir de faibles tensions électriques, et la science serait peut-être restée long-temps stationnaire en ce point, si les belles découvertes d'OErsted et le multiplicateur de Schweiger n'avaient fourni aux chimistes les moyens nécessaires pour pénétrer plus avant. Grâces à cet ingénieux instrument et à l'heureuse modifications que lui a fait subir Nobili, on a pu avoir les indications les plus précises sur les relations qui existent entre les combinaisons chimiques et l'électricité; on connaît du reste les heureux résultats qu'il a donnés entre les mains habiles de M. Bequerel. Les expériences de Davy ont été confirmées par ce savant observateur, savoir que l'acide prenait l'électricité positive, et la base le fluide négatif.

Cette expérience peut être faite en prenant quatre capsules, les mettant sur une même rangée; les deux extrêmes 1 et 4 sont en platine, celles du milieu 2 et 3 en porcelaine. Dans les deux capsules de platine 1 et 4 on met de l'acide nitrique, ainsi que dans celle de porcelaine 2, tandis que dans l'autre 3 on met de la potasse en solution; on fait communiquer 1 et 2, 3 et 4 par des siphons pleins d'eau, et 2 avec 3 par de l'amiante humide. Si dans chaque capsule de platine 1 et 4 on plonge une lame de même métal en communication avec les deux extrémités du multiplicateur, l'aiguille aimantée indiquera, lorsque la potasse se combinera avec l'acide, un courant électrique dont l'alcali sera le pôle négatif et l'acide le pôle positif. Cependant il arrive quelquefois des effets opposés lorsque l'action est vive et prompte. Mais il est probable que ces anomalies proviennent d'effets thermo-électriques, qui, on doit s'y attendre, exercent une grande influence sur l'indication du galvanomètre.

Quoi qu'il en soit, l'expérience démontre que :

L'acide azotique est positif avec :	L'acide chlorhydrique. —acétique. —azoteux. Les dissolutions alcalines. Les dissolutions d'azotates. —de sulfates. —de chlorhydrates.
L'acide azotique est négatif avec :	L'acide sulfurique. —phosphorique.
L'acide phosphor. est positif avec :	L'acide chlorhydrique. —sulfurique. —azotique. Les solutions alcalines. —salines, etc.

L'eau est négative par rapport aux acides, positive par rapport aux bases; ce qui s'accorde avec les résultats précédents, puisqu'on sait que l'eau joue tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide. Enfin, ainsi que je l'ai dit tout à l'heure, les métaux sont négatifs par rapport aux acides, et ces derniers positifs dans leurs combinaisons avec les métaux.

Ainsi, sans avoir besoin d'entrer dans de plus amples détails, on peut conclure de ce qui précède que chaque fois qu'il y a combinaison il y a neutralisation d'électricité, et que c'est en vertu de fluides opposés que la combinaison a toujours lieu.

Cette manière d'envisager les combinaisons chimiques a donné naissance à une théorie de la combustion qui a fait disparaître les anomalies signalées depuis long-temps, et a donné à cette expression l'extension qu'elle devait avoir, ou plutôt l'a sensiblement modifiée. La combustion, sujet si curieux, si intéressant, sur lequel se sont successivement exercés Sthal, Lavoisier, Thompson, Ber-

zelius, et qui, d'après la remarque de ce dernier chimiste, a toujours été destiné à servir de point de départ aux révolutions de la science; la combustion, dis-je, quand apparut la théorie électrochimique, réclamait un nouvel examen.

D'après Lavoisier, il y avait combustion chaque fois que l'oxigène se combinait avec un corps simple, soit que la combinaison fût instantanée et accompagnée d'ignition, soit qu'elle fût lente et sans manifestation sensible de calorique. Pas d'oxigène, pas de combustion. Et cependant il est des corps qui dans leurs combinaisons produisent calorique et lumière, tels par exemple, le soufre et le cuivre, l'acide sulfurique et l'oxide sec de barium, etc. Néanmoins, à cette époque on ne voyait pas de combustion dans ces sortes d'actions chimiques.

Ainsi, sans nul égard pour les phénomènes apparents de la combinaison, on rangeait dans la même classe des faits bien différents, et on en séparait d'autres qui semblaient ne pouvoir pas l'être du tout. On ne voyait que le produit résultant de la combinaison qu'on appelait corps *brûlé*, bien que souvent pendant sa formation il n'y eût pas eu élévation dans la température. L'explication qu'on donnait aussi de l'ignition était elle-même inconciliable avec les faits : on disait que l'oxigène, passant subitement de l'état gazeux à l'état solide, perdait instantanément une grande quantité de calorique qui devenait libre, et delà l'ignition. Les antagonistes de cette doctrine remarquèrent, avec raison, qu'il ne devait pas en être ainsi, puisqu'il y avait des corps brûlés gazeux qui provenaient de la combustion de corps solides; comme l'acide carbonique, l'acide sulfureux, etc., et qu'alors il devrait y avoir production de froid puisqu'un corps solide passait à l'état de gaz. On répondit, il est vrai, que dans cette

circonstance ces gaz brûlés devaient avoir moins de chaleur spécifique, et que par conséquent dans la combinaison il avait pu se dégager assez de calorique pour produire l'ignition. Les expériences de MM. Delaroche et Bérard sur les chaleurs spécifiques ont démontré qu'on devait encore renoncer à cette explication.

Maintenant tout est expliqué par l'électrochimie, et la théorie de Lavoisier, si utile pendant une certaine période, ne doit plus figurer que comme un monument de notre gloire nationale! Lorsque l'oxigène se combine avec un corps simple, on ne voit plus aujourd'hui qu'un corps négatif en présence d'un corps positif, et s'il y a ignition, on ne l'attribue qu'à la neutralisation instantanée des deux électricités; puisqu'on sait que les deux fluides produisent du feu dans leurs rapides rencontres. Au contraire, si la combinaison se fait lentement, il n'y aura pas ignition; quelquefois même il n'y aura pas production de calorique; et l'on sait que lorsque le fluide vitré se combine lentement avec le fluide de nom contraire il n'y a pas non plus d'étincelle.

Partant de cette idée, ne doit-on pas placer à côté de la combustion de la spirale de fer dans l'oxigène, la combinaison de l'antimoine en poudre dans le chlore, combinaison qui a lieu également avec calorique et lumière? Le chlore dans cette circonstance n'est-il pas négatif par rapport à l'antimoine, comme l'oxigène l'est par rapport au fer? N'est-ce pas le même fait? et pourquoi dire alors que dans un cas il y a combustion et dans l'autre simple combinaison? Pourquoi des expressions différentes pour désigner la même action?

Thompson, à qui sont dues les premières réformes sur ce sujet, avait divisé les corps en deux classes, suivant qu'ils *brûlaient* ou qu'ils étaient *brûlés*. De là les dénominations

de corps comburants et de corps combustibles. Cette division était mauvaise, car il existe des corps qui sont tantôt comburants et tantôt combustibles; le soufre, par exemple, brûle dans l'oxigène et fait brûler le fer, le cuivre, etc. Berzelius plus tard fit justice de toutes ces théories, et désormais on dira avec lui qu'il n'y a combustion que lorsque deux corps quelconques, en se combinant, produisent du calorique et de la lumière. Mais s'il m'était permis d'avoir une opinion après cet illustre maître, je voudrais qu'on bannît tout à fait cette expression de notre vocabulaire chimique et qu'on ne vît partout que de pures combinaisons, tantôt avec production de calorique et de lumière, tantôt sans manifestation de ces phénomènes. La science en deviendrait plus simple, et les élèves y gagneraient.

La manisfestation de phénomènes électriques indiquera donc une combinaison chimique, et pourra même dans quelques cas servir de réactif d'une extrême sensibilité. Le galvanomètre dès lors, qui fait apprécier ces effets, décélera la plus faible action chimique, et devra désormais faire partie des collections de réactifs de nos laboratoires. Entre autres réactions curieuses, je citerai comme exemple la propriété qu'il possède de décéler dans un liquide la plus petite trace d'acide azotique ou chlorhydrique, soit libre, soit combiné. Qu'on plonge en effet dans le liquide deux lames d'or ou de platine en communication avec les deux extrémités du multiplicateur, l'aiguille ne donnera aucune indication; mais qu'on y verse quelques gouttes d'acide azotique si on y recherche l'acide chlorhydrique, ou quelques gouttes d'acide chlorhydrique, si on y recherche de l'acide azotique, dans l'un et l'autre cas il se formera de l'eau régale qui agira sur l'or, et aussitôt le galvanomètre indiquera une action chimique.

Il est inutile de dire, que lorsque l'un ou l'autre des deux acides cherchés est engagé dans une combinaison, on doit verser préalablement dans la liqueur de l'acide sulfurique pour le mettre en liberté.

Je ne quitterai pas ce sujet sans citer les expériences récentes de MM. Pelletier et Couerbe, expériences qui montrent les ressources immenses qu'on peut retirer de l'électricité comme réactif, et qui pour cette raison peuvent trouver place à côté des faits que je viens de citer. Ces deux chimistes, en soumettant à l'action de la pile plusieurs *picrotoxates*, ont constamment obtenu au pôle positif, la picrotoxine en cristaux aiguillés, et ont conclu de là que la picrotoxine, regardée généralement comme un alcali, devait être au contraire rangée dans la classe des acides, puisque les combinaisons naturelles ou artificielles des alcalis organiques avec les acides, soumises par eux à l'action de la pile, se sont comportées comme leurs analogues inorganiques. Par conséquent au pôle négatif doivent se trouver les bases, et au pôle positif les acides. C'est ainsi qu'une solution aqueuse d'opium leur a donné au pôle négatif de la morphine, etc.

Mais pourquoi dans une combinaison chimique y a-t-il dégagement d'électricité? Pourquoi surtout les phénomènes électriques sont-ils inverses de ce qu'ils devraient être, puisque dans la première partie nous avons annoncé que les acides et l'oxigène étaient électro-négatifs, et qu'ici on les trouve électro-positifs; tandis que les bases qui devraient être électro-positives se sont montrées dans les faits que nous venons de citer avec des propriétés négatives? Pourquoi enfin, lorsque deux corps se sont combinés et que leurs électricités se sont neutralisées, restent-ils unis et possèdent-ils encore des propriétés électriques?

Telles sont les questions qui nous restent encore à examiner dans cette seconde partie.

On a discouru long-temps, et on discourra long-temps encore peut-être, sans pouvoir assigner la cause de ces différents phénomènes. On en est réduit, il faut l'avouer, à des conjectures plus ou moins spécieuses; mais tant qu'on ne reconnaîtra pas la nature intime de l'électricité, tant que la science ne consistera plus seulement dans la connaissance des effets sans remonter aux causes, il nous sera impossible d'avoir des idées positives sur ce sujet, et des hypothèses plus ou moins hasardées, plus ou moins ingénieuses, seront nécessairement notre partage.

Ermann, qui s'est occupé de ces questions philosophiques, suppose que les atomes des corps ont une polarité électrique, comme les aimants une polarité magnétique; que l'une de leurs extrémités est positive, par exemple, et que l'autre est négative; de plus, que l'intensité électrique de ces deux pôles est inégale; et, à l'appui de son opinion, il rapporte que les deux pôles d'un aimant n'ont pas toujours la même force. Dès lors il existe dans chacun des atomes un excès d'électricité positive ou négative qui le rend lui-même positif ou négatif, et de là la tendance qu'ils ont à se combiner. Mais je dois l'avouer, cette opinion, soutenue exclusivement par Berzelius, est loin d'expliquer tous les faits; aussi je préfère celle de M. Ampère, qui, sous ce rapport du moins, me paraît plus probable.

D'après ce savant, les atomes des corps posséderaient une électricité propre : les uns seraient positifs, et les autres négatifs, et seraient entourés d'une atmosphère électrique d'espèce différente; c'est-à-dire que les atomes positifs auraient une atmosphère électrique négative, *et vice versâ*. La force qui sollicite un corps positif à s'unir avec un corps

négatif se trouve donc doublée, puisque non seulement l'électricité propre des atomes, mais encore celle de leur atmosphère, tendent à la combinaison. Que si, dans ces combinaisons, il se manifeste de l'électricité, on ne doit l'attribuer qu'aux atmosphères. En effet, lorsqu'avec le galvanomètre on examine une action chimique, on voit qu'il s'établit un courant de l'acide au métal, c'est à dire que l'acide est positif, le métal négatif. Ce fait, contraire à ce qui a été dit dans la première partie, s'explique très bien en disant que l'atmosphère positive de l'acide et l'atmosphère négative du métal tendent à se combiner, et, trouvant dans le fil du multiplicateur un très bon conducteur pour se réunir et se neutraliser, établissent le courant dont il vient d'être fait mention. Ainsi, bien que le métal soit positif et que l'acide soit négatif, ils donneront par le galvanomètre une indication précisément contraire. De plus les atomes ne se pénétrant pas dans les combinaisons, ils restent juxta-posés en gardant leurs fluides respectifs, comme l'offrent, par exemple, les deux plateaux de l'électrophore.

Aussi la combinaison se maintient-elle, puisque les électricités propres des atomes n'ont point été neutralisées mais seulement juxta-posées, et tendent continuellement à rester unies. On voit donc que la théorie de M. Ampère satisfait en quelque sorte au problème, puisqu'elle explique tous les faits, et on peut en tirer les conclusions suivantes. 1° Les corps se combinent en vertu d'électricité sopposées, et, en général, les acides, l'oxigène, etc., sont électro-négatifs; les métaux, les bases, électro-positifs. 2° Si avec le galvanomètre on remarque l'opposé, cette anomalie tient non pas aux électricités propres des corps mais aux atmosphères dont ils sont entourés. 3° Enfin, si après leur combinaison les corps restent unis,

c'est que leurs électricités propres n'ont point été neutralisées, mais sont tenues en présence comme dans la bouteille de Leyde ou l'électrophore.

Pour épuiser les questions que nous nous étions proposées je devrais examiner ici pourquoi un corps composé possède encore des propriétés électriques, mais la solution de cette question trouvera plus naturellement sa place dans la troisième partie.

TROISIÈME PARTIE.

Si les corps se combinent en vertu de leurs électricités opposées, on pourra dire dès lors que les uns sont négatifs et les autres positifs. Mais cette propriété n'est que relative puisqu'on voit un même corps tantôt positif par rapport à un autre, et tantôt négatif par rapport encore à un autre. Il ne devrait pourtant pas en être ainsi en adoptant les idées de M. Ampère, puisque les propriétés électriques des atomes seraient inhérentes, et par conséquent ne devraient pas changer. Peut-être faudra-t-il revenir, quant à la nature de l'électricité, aux idées de Franklin, qui n'admettait qu'un fluide répandu dans tous les corps. Ce fluide constituait, selon lui, leur état neutre; mais venait-on à en ajouter ou à en retrancher, on avait des signes d'électricité positive dans le premier cas, et négative dans le second. De cette manière on pourrait concevoir qu'un même corps peut avoir tour à tour plus ou moins de fluide qu'à l'état neutre, et être dès lors positif ou négatif.

Mais, je le répète, tant qu'on ne connaîtra pas mieux la nature de l'électricité, on en sera réduit à des conjectures qui s'écarteront ou se rapprocheront plus ou moins de la vérité.

Quoi qu'il en soit, l'expérience a démontré qu'on pouvait ranger les corps à peu près dans l'ordre suivant, de manière que chacun d'eux soit négatif par rapport à ceux qui suivent, et positif avec ceux qui précèdent :

Oxigène.	Mercure.
Soufre.	Argent.
Azote.	Cuivre.
Fluor.	Urane.
Chlore.	Bismuth.
Brôme.	Etain.
Iode.	Plomb.
Sélénium.	Cadmium.
Phosphore.	Cobalt.
Arsenic.	Nickel.
Chrôme.	Fer.
Molybdène.	Zinc.
Tungstène.	Manganèse.
Bore.	Cerium.
Carbone.	Thorium.
Antimoine.	Zirconium.
Tellure.	Aluminium.
Tantale.	Yttrium.
Titane.	Glucinium.
Silicium.	Magnesium.
Hydrogène.	Calcium.
Or.	Strontium.
Osmium.	Baryum.
Iridium.	Lithium.
Platine.	Sodium.
Rhodium.	Potassium.
Palladium.	

Si bien qu'en faisant abstraction de la température et des autres circonstances accessoires, on pourra dire que deux corps auront d'autant plus de tendance à se combiner qu'ils seront plus éloignés l'un de l'autre dans la table précédente, c'est à dire que leurs électricités seront plus opposées. C'est dans l'appréciation bien exacte de ces rapports électriques que consiste la théorie électrochimique.

3

Si donc par une cause quelconque on modifie en plus ou en moins l'intensité électrique d'un corps, on conçoit que l'ordre du tableau sera changé, et que les affinités de ce corps seront augmentées ou diminuées. C'est ainsi, comme nous l'avons déjà vu, que le calorique, qui influe tellement sur les actions chimiques, ne le fait principalement qu'en modifiant leur état électrique. Il était dès lors permis de penser que l'influence d'une électricité étrangère devait aussi modifier l'action chimique en changeant l'ordre respectif des corps. Aussi plus un métal sera rendu positif, plus il aura de tendance à se combiner avec l'oxigène et les corps électro-négatifs; plus au contraire il sera rendu négatif, plus aussi sa tendance sera diminuée. On sait quelle conséquence H. Davy tira de ce principe pour le doublage des navires; mais malheureusement, malgré la justesse de ses conclusions, des circonstances accidentelles ne permirent pas que l'expérience réussît. Se fondant sur les mêmes principes, M. Bouchardat, dans une thèse récemment présentée à l'école de pharmacie, a fait voir l'influence énorme qu'exercent sur les actions chimiques les vases dans lesquels on opérait, et a démontré que cette différence dépendait tout à fait de la modification électrique que les vases apportaient dans les corps. Ainsi en plaçant dans des vases différemment électro-négatifs de platine, d'or, d'argent, de verre, des balles égales de zinc (électro-positif), et de l'acide sulfurique dilué; la perte de poids des balles, pour le même temps, a été dans le vase de platine de 79 et dans celui de verre de 1,5, ce qui démontre évidemment que le contact en modifiant l'état électrique des corps influe beaucoup dans leurs actions chimiques.

On peut même sous l'influence de l'électricité produire des combinaisons nouvelles et bizarres qui se détruisent

spontanément lorsqu'on les soustrait à cette influence insolite. Ainsi l'hydrure ammoniacal de mercure, qui excite encore l'étonnement de tous les chimistes, et sur la nature duquel on est loin d'être d'accord; ce corps que l'on peut préparer en rendant du mercure très négatif par son contact avec le pôle cuivré d'une pile, et en rendant au contraire très positif par son contact avec le pôle zinc, de l'ammoniaque qui surnage le métal. Après quelque temps le mercure a augmenté de 4 ou 5 fois son volume et a acquis une consistance butireuse. Mais ce composé éphémère vient-il à être soustrait à l'électricité qui l'a produit, il se détruit bien vite, en donnant de l'hydrogène, de l'ammoniaque et du mercure. Je reviendrai bientôt sur sa nature en parlant des sels ammoniacaux. Et ainsi on voit se réaliser ce que je viens de dire, savoir que des composés nouveaux prennent naissance sous l'influence d'une électricité *étrangère*; mais cette influence vient-elle à cesser, le composé, qui ne peut pas exister sans elle, est détruit en ses éléments.

Néanmoins, je dois l'avouer, la théorie électro-chimique qui repose sur des données si probables, qui nous a servi à expliquer une si grande quantité de faits, se trouve, comme je vais le démontrer, en opposition avec notre système de chimie actuel. Nous en sommes arrivés à un point où il faut opter entre la théorie électrique et notre manière d'envisager les combinaisons; il faut renoncer à l'électrochimie que nous venons de voir si satisfaisante, ou donner une autre explication des combinaisons entre les atomes binaires. En effet un métal, le potassium par exemple, d'après le tableau ci-dessus, est essentiellement positif; en se combinant avec l'oxigène, essentiellement négatif, il forme de l'oxide de potassium. Il semblerait que dans ce composé les propriétés électro-positives du potas-

sium devraient être détruites ou au moins diminuées, puisque les deux fluides devraient tendre à la neutralisation. Cependant on admet qu'il n'en est point ainsi, puisqu'on regarde la potasse comme plus positive que son métal. Un chlorure de la première section qui devrait être neutre ou moins positif que le métal qui lui a donné naissance a aussi, dit-on, des propriétés plus positives que lui. En effet, toujours d'après les opinions reçues, un oxide se combine avec un acide, un chlorure de la première section avec un chlorure de la dernière, etc., ce que ne ferait pas un métal. Mais représentons par des chiffres les tendances électriques des corps; faisons la tension du potassium = 2, celle de l'oxigène étant 1, la tension de la potasse devrait être = 1, en supposant toutefois que 1 d'électricité positive puisse saturer 1 d'électricité négative. Il faudrait donc d'après cela qu'en présence d'un acide la potasse ou tout autre oxide métallique, loin d'avoir plus de *positivité* que son métal, en eût au contraire moins, puisque une partie de sa tendance positive a été détruite par l'oxigène. Et cependant on nous dit qu'il ne peut y avoir combinaison pour former un sel qu'entre un acide et un oxide, jamais avec un métal. Cette manière de voir est donc tout à fait opposée avec la théorie électro-chimique, et il faut, je le répète, renoncer à l'une ou à l'autre, ou plutôt ne devrait-on pas faire cadrer nos croyances électro-chimiques avec les réactions dont je viens de parler.

Je proposerais donc de dire que lorsqu'un acide réagit sur un oxide, *l'oxigène de ce dernier se combinerait avec l'acide*, de telle sorte que les propriétés négatives de celui-ci seraient augmentées et le métal resterait avec ses propriétés positives; la combinaison aurait lieu alors entre *le métal et l'acide plus oxigéné*. Car représentant

par 2 l'électricité du potassium, par exemple, et toujours par 1 celle de l'oxigène, on aurait pour le sulfate de potassium $+^2$ et $(-^4 +$ l'électricité négative du soufre par rapport au potassium.) Ainsi tout s'accorderait avec la théorie électrochimique, en formant un système complet avec la chimie actuelle.

Dès lors, il est vrai, on ne connaîtrait pas les véritables acides, puisque dans leur réaction sur les bases ils s'oxigéneraient et constitueraient de nouveaux composés. L'acide sulfurique, par exemple, représenté maintenant par SO^3 deviendrait désormais SO^4; et les sulfates au lieu d'être $\dot{M}\dddot{S}$ et $\dot{M}^2\,3\dddot{S}$ deviendront $M\ddddot{S}$ et $M^2\,3\ddddot{S}$. Pour les azotates au lieu de $\dot{M}\ddot{A}\,2^2$ on aurait $M\dddot{A}\,2^2$, etc., etc.

Il en serait de même des chlorures doubles, des iodures doubles, etc.: dans tous ces composés *l'élément électro-négatif de la base s'ajoute à l'atome binaire négatif, et la combinaison a lieu entre le métal et le nouvel élément électro-négatif.*

On me dira sans doute que lorsqu'on décompose un sel soluble par de l'eau de potasse ou de soude, il y a en général précipitation de la base du sel, ce qui indiquerait que l'oxide était bien combiné avec l'acide. Mais je pourrais répondre que l'oxigène de la potasse se combine au métal du sel au moment où ce métal est déplacé par un autre plus positif que lui (le potassium.) Mais, me dira-t-on encore, s'il en est ainsi, pourquoi la science n'a-t-elle pu jusqu'ici produire les véritables acides? A cela on pourrait répondre que les recherches des chimistes n'ont peut-être pas été dirigées vers ce but; le hasard, il est vrai, eût pu les faire naître: le hasard est si fécond en découvertes! Mais cherchant ma réponse dans la théorie elle-même, je pourrai dire que les corps ne peuvent

se combiner pour rester libres qu'en certaines proportions, au-delà desquelles les intensités électriques sont plus que neutralisées; et que les composés de cette dernière espèce, c'est à dire ceux dont les forces électriques sont plus que neutralisées, ont besoin pour exister de la présence d'un autre corps. Mais vient-on à les dégager de ces combinaisons, leurs éléments se dissocient avec tant de facilité que le composé échappe à nos investigations pour former une combinaison plus stable.

Cette explication me paraît d'autant plus probable que nous sommes déjà familiarisés avec elle, et que nous n'en donnons pas d'autres des acides azoteux, hyposulfureux, etc. Nous croyons cependant que ces acides existent, quoique nous ne les ayons jamais vu et que nous n'obtenions, quand nous défaisons leurs composés, que leurs équivalents.

Cette manière de se rendre compte des combinaisons explique toutes les réactions chimiques; quelques exemples pris parmi les plus usuelles suffiront sans doute pour en donner une idée suffisante. Si on fait réagir de l'acide sulfurique sur du cuivre, à l'aide de la chaleur, on obtient de l'acide sulfureux et du sulfate de cuivre. La réaction se passe entre

$$2\ddot{S} + Cu = Cu\dddot{S} + \ddot{S}.$$

Le métal, mis en contact de l'acide sulfurique dilué, décompose-t-il l'eau sous l'influence de l'acide, le zinc, par exemple, la réaction aura lieu entre

$$\ddot{S} + Zn + H^2O = Zn\dddot{S} + H^2.$$

D'ailleurs cette idée de considérer les sels comme formés de métaux et d'acides plus oxigénés que ceux que nous connaissons n'est pas nouvelle; M. Dulong l'a déjà

proposé, et je suis heureux d'être arrivé par une autre route à la même conclusion que ce célèbre chimiste. Voulant mettre en harmonie la théorie des chlorures métalliques et des sels, M. Dulong suppose que les acides oxigénés, ayant besoin d'eau pour se combiner aux bases, n'étaient pas les véritables acides. Dans cette circonstance, ajoute-t-il, l'eau est décomposée, son oxigène se combine à l'acide et forme un radical composé qui, en s'unissant à l'hydrogène, constitue un *hydracide*. Aussi l'acide sulfurique qui vient de nous servir d'exemple deviendrait, d'après cette manière de voir $(S\,O^4) + H^2$. Cet acide est-il en contact avec une base oxigénée, la potasse par exemple, l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxigène de la base, forme de l'eau, et le potassium se combine avec le radical $S\,O^4$. Aussi on aura :

$$S\,O^4 + H^2 + \dot{K} = (S\,O^4 + K) + H^2\,O.$$

Ce serait la même réaction qu'entre un hydracide ordinaire et un oxide, entre l'acide chlorydrique, par exemple, et l'oxide de potassium.

Je pourrai donc invoquer à l'appui de mon opinion l'autorité de M. Dulong ; car, je le répète, quoique partant de données différentes, j'arrive avec lui à la même conclusion, savoir qu'un sel est formé *d'un métal et d'un acide inconnu*, plus oxigéné que celui que nous croyons maintenant exister dans le sel.

Les sels ammoniacaux, regardés par Berzelius comme des sels d'oxide d'ammonium, seraient assimilés aux sels ordinaires, trouveraient une explication satisfaisante qui s'accorderait en quelque sorte avec les idées du chimiste suédois.

D'après lui, l'eau dans les sels ammoniques amphides est décomposée, son hydrogène formera avec l'ammoniaque

de l'ammonium et l'oxigène de l'oxide d'ammonium. Ce dernier enfin se combine avec l'acide. D'après ma manière de voir il se formerait également de l'ammonium rendu plus positif par l'hydrogène, mais l'oxigène se combinerait à l'acide. Ce serait, on le voit, la même combinaison que pour les sels ordinaires, puisqu'on aurait un métal combiné avec un acide plus oxigéné. Ainsi le *sulfate d'ammonium* $= \dddot{S} + (A\,2^2 H^8)$ ce même sel, d'après Berzelius, serait $\ddot{S} + O(A 2^2 H^8$ et d'après la théorie actuelle $\dddot{S} + A 2^2 H^6 + H 2 O$

Les sels ammoniques haloïdes de Berzelius sont formés du radical halogène et d'ammonium. Dans cette réaction l'hydrogène de l'acide se combine encore avec l'ammoniaque pour former l'ammonium. Ainsi le chlorhydrate d'ammoniaque qui, d'après la théorie actuelle, est représenté par $A\,2^2 H^6\, Ch^2 H^2$ devient, d'après Berzelius, $A\,2^2 H^8 + Ch^2$. Cette manière s'accorde bien avec les idées électro-chimiques, puisque l'hydrogène, dans ce cas, augmente les propriétés positives de l'ammoniaque, et que le chlore, corps très négatif, se combine au métal.

Ces composés ammoniques haloïdes sont, quant à leur composition, assimilables à l'hydrure ammoniacal de mercure dont nous avons parlé plus haut. Dans ce corps, en effet, je crois que l'hydrogène est combiné à l'ammoniaque pour former de l'ammonium qui, en présence d'un corps (le mercure) rendu très électro-négatif au moyen de la pile, forme un *hydrargyrure d'ammonium*. Le mercure, dans cette circonstance, joue le même rôle que les corps placés au haut de l'échelle, puisque momentanément il partage avec eux les propriétés fortement négatives. Je mettrai donc l'hydrargyrure d'ammonium à côté du chlorure, de l'iodure, etc. Mais vient-on à faire cesser l'action de la pile, le mercure tend à reprendre ses propriétés naturelles, le composé se détruit.

Si on suppose que les acides se combinent avec les bases, on peut dire que dans cette dernière réaction l'hydrogène se combine avec le mercure rendu *négatif* et forme un hydracide. Cet acide, que j'appellerai *hydrargyrhydrique*, se combine avec l'ammoniaque et forme un *hydrargyrhydrate d'ammoniaque*. Mais je préfère l'autre manière d'envisager les faits, elle est plus générale et s'accorde beaucoup mieux avec la théorie électro-chimique.

Il est un corps analogue non moins curieux que le précédent, et qu'on prépare en versant de l'ammoniaque sur un amalgame de potassium. L'alliage augmente de dix à douze fois son volume et offre le même aspect que l'hydrargyrure d'ammonium. J'expliquerai sa formation en disant que le mercure et le potassium se polarisent et forment avec l'ammoniaque de l'ammonium, et par suite il y a formation d'hydrargyrure. L'oxigène se combine au mercure, forme un oxide de mercure qui joue le rôle d'acide par rapport au potassium, si bien qu'il y a formation tout à la fois d'hydrargyrure d'ammonium et d'hydrargyrate de potassium. Mais ce composé bizarre ne peut se maintenir que bien peu d'instants, car le phénomène électrique qui l'avait produit n'existe plus; de la potasse, du mercure, de l'ammoniaque ne tardent pas à apparaître.

FIN.

SYNTHESES

PHARMACEUTICÆ ET CHIMICÆ

A PROFESSORIBUS
TUM FACULTATIS MEDICÆ TUM SCHOLÆ PHARMACEUTICÆ
DESIGNATÆ ET PUBLICÈ EXPONENDÆ.

Syrupus de brassica rubra.

(Brassica oleracea.)

Brassicæ rubræ minutim concisæ libras duas, vel.	1,000
Aquæ communis libram unam, vel. . . .	500

Coquantur simul igne moderato in vase clauso ad Brassicæ mollitiem; cola, et colato liquori adde Sacchari duplum.

Despumet, inspissetur, et sic fiat Syrupus.

Tabellæ de scammonio et senna compositæ.

Scammonii drachmas tres, vel.	12
Foliorum Sennæ (*Cassia Senna*) drachmas quatuor et semis, vel.	18
Rhei (*Rheum Palmatum*) drachmam unam et semis, vel.	6
Caryophyllorum (*Caryophyllus aromaticus*) drachmam unam, vel.	4
Corticis Citrei conditi unciam unam, vel. .	32
Sacchari optimi uncias sex et drachmas sex, vel.	216
Summa omnium.	288

Omnia in pulverem tenuissimum trita, accuratè commixta, humescant sufficienti quantitate mucaginis Gummi Tragacanthæ Aquâ Cinnamomi paratæ, et in tabellas siccentur, quarum pondus æquabit circiter drachmas sex, vel grammata viginti quatuor.

Extractum de nuce vomica alcoole paratum.

(Strychnos, Nux vomica.)

R. Nucis vomicæ radulâ in scobem redactæ. . 12

Alcoolis (22 — 32 B é.) . . . *quantum satis.*

Digeratur nux in Alcoole, tamdiù renovando, dùm novus Alcool nullo demùm colore nulloque sapore inficiatur; tunc mixtæ tincturæ omnes per chartam bibulam trajiciantur. Destillent deindè donec quinta pars tantùm supersit, quam tandem, sub balnei maris calore, in densitatem pilulis aptam vaporare curabis.

Habebitur sic extractum Alcoolicum æquans totius nucis partem duodecimam.

Alcoolatum aromaticum ammoniacale, Vulgo dictum *Spiritus volatilis aromatico-oleosus.*

R. Segminum summi corticis recentis	
Aurantiorum	24
Citreorum	24
Vanillæ.	8
Caryophyllorum aromaticorum.	2
Cinnamomi.	4
Hydrochloratis Ammoniæ.	125
Contusis omnibus et in retortam vitream inditis affunde Aquæ de Cinnamomo stillatitiæ simplicis.	125
Alcoolis (22 — 32 Bé.)	125
Digerantur per triduum, ac deindè addantur Carbonatis Potassæ.	125
Destillent calore modico donec habeantur liquoris Alcoolici Ammoniacalis aromatici. .	125

Liquor ille, ubi stillavit, limpidus est et colore caret, sed luce accedente flavescit rufescitque. Quod si vitare, purumque liquorem diutiùs ferè ut stillavit servare volueris, excipiendus est lagunculis vitreis, extùs glutinatâ chartâ nigricante ità obductis ut luci prorsùs sint impervia.

Ratio Summæ aromaticorum ad liquorem elicitum erit ut. . . . . 1 ad 1,83

Ratio autem Carbonatis Ammoniæ è Muriate expediti invenietur circiter. 1/3

Unguentum de pice et cera, dictum *Basilicum.*

R. Picis nigræ.	32
Colophoniæ.	32
Ceræ flavæ.	32
Olei Olivarum.	125

Liquescant simul pix nigra et colophonia, quibus fusis addantur cera et oleum, et tamdiù super ignem agitentur, donec permixta atque omninò soluta sint omnia, tùm per linteum colentur, et pistillo ligneo usquè moveantur, dùm tantummodò tepescat Unguentum. Tunc demùm effundatur in vasa in quibus asservandum est.

Nitras argenti fusus, vulgò *Lapis infernalis.*

Nitratis argenti exsiccati. . . . . . *quod volueris.*

Conjice in crucibulum argenteum aut porcellaneum amplum; leni igne tumet primùm materia, posteà detumescit; demùm, aucto igne, instar olei liquescit.

Effunde illicò in modiolum fusorium (Gallicè *lingotière*), priùs calefactum, seboque litum.

Concreta massa eximatur, servetur in vase probè obturato, et in loco sicco reponatur.

Acidum oxalicum.

R. Sacchari in pulverem triti.	500
Acidi Nitrici (32 g).	3,000

Intromittatur Saccharum in retortam multi liquidi capacem, tubulatam, arenæ balneo imponendam. Huic aptetur sphæricum excipulum ex quo per tubum incurvum pateat exitus in lagunculam aquâ plenam.

Per retortæ tubulum primò injiciantur Acidi. 1,500
Seu dimidia pars totius; modicè incalescat arena; effervescet liquor; ubi cessaverit, vaporet; formabuntur crystalli, quas, ubi secesserint, eximes; tunc superstiti liquori affundes quod Acidi superest; qui, ubi deferbuerit iterùm, vaporabit, crystallosque ponet. Has quoque exemptas, prioribus admixtas aquâ bulliente solves, purioresque demùm Acidi Oxalici crystallos, ubi sufficienter liquor vaporaverit, obtinebis.

Oxidum, seu sub-murias, stibii præcipitando paratum;
Dictum olim *Pulvis Algaroth*, vel *mercurius vitæ*.
(N. R. *Sub-Chloruretum Stibii.*)

R. Chlorureti Stibii liquidi, vulgò *Butyrum Antimonii* vocatum. . . . *quantùm opus est.*
Aquæ stillatæ. . . . . . *quod sufficit.*
Agitando misce, subsidet illicò pulvis.

Hunc repetitis vicibus aquâ purâ frigadâque elue, sicca et serva ad usum.

Acidum nitricum alcoolisatum.

R. Alcoolis (26 — 36 Bé.). 360
Alcidi Nitrici (34 g.). 120

Misce in *matratio*, et exceptum liquorem lagunculis probè obturatis serva ad usum. Odor hujus Acidi Alcoolisati facilè fit Æthereus, et affinis odori malorum redolentum.

Extracta ex opio materies, morphina dicta, auctore D. Robiquet.

R. Opii purissimi minutissimè dissecti. . . 300
Macerentur per dies quinque
In Aquæ communis. 1,000

Cola. Colato liquori adde

Magnesiæ puræ, omni acido liberæ. . . . 15

Bulliant per horæ minuta decem. Inter bulliendum secedet sedimentum granosum, cinereum, copiosum. Totus liquor cum sedimento in chartaceum colum conjiciatur, ut quidquid erit sedimenti omninò secernatur. Istud deinde frigidâ eluatur tamdiù, dùm effluat aqua colore ferè expers. Siccetur sic lotum sedimentum.

Siccum idem leni calore digeratur in

Alcoolis (12 — 22 Bé.). . . *quantùm sufficit.*

Alcool, ubi colorem sedimenti, quantùm licet, absumpsit, coletur; et quod sedimenti Alcoole calido digesti residuum est, Alcoole ejusdem notæ frigido eluatur, donec Alcool vix coloratus effluat.

Tunc demùm residuum hoc sedimentum teneatur per aliquot horæ minuta in Alcoole (22 — 32 Bé.) purissimo et bulliente.

Liquor colatus, dùm frigescet, ponet crystallos Morphinæ leviter coloratas. Novus et ejusdem semper notæ Alcool ter quaterque cum residuo sedimento bulliat, colatusque idem frigescendo ponet similes crytallos, singulis vicibus pauciores.

Ut candidissimam Morphinam demùm obtineas, sufficiet ut omnem purissimo Alcoole (26 — 36 Bé.) bulliente solvas; tùm eo frigescente subsidet in crystallos colore ferè expertes; colore ipso cum aliquantulâ Morphinâ in Alcoole superfluo permanente.

℞ Cola. Colato liquore adde
Magnesiæ puræ omni acido liberæ.

Bulliant per horæ minuta decem: inter bulliendum fit ... videt sedimentum granosum, cinereum, copiosum. T... tus liquor cum sedimento in chartaceum colum conjicia... tur, ut quidquid est sedimenti omnino secernatur. Istud deinde frigidâ eluatur tamdiù, dum effluat aqua colore fere expers. Siccetur sic lotum sedimentum.

Siccum idem leni calore digeratur in

Alcoolis (12 — 22 Bé.)   *quantum sufficit.*

Alcool, ubi colorem sedimenti, quantùm licet, absump... sit, coletur; et quod sedimenti Alcoole calido digesti residuum est, Alcoole ejusdem notæ frigido eluatur, donec Alcool vix coloratus effluat.

Tunc demùm residuum hoc sedimentum coquatur per aliquot horæ minuta in Alcoole (22 — 36 Bé.) purissimo et bulliente.

Liquor colatus, dùm frigescit, ponit crystallos Morphinæ leviter coloratas. Novo et ejusdem semper notæ Alcool ter quaterque cum residuo sedimento bulliat, colatusque idem frigescendo ponet similes crystallos, singulis vicibus pauciores.

Ut candidissimam Morphinam demùm obtineas, sufficiet ut omnem purissimo Alcoole (26 — 36 Bé.) bulliente solvas; tùm eo frigescente subsidet in crystallos colore ferè expertes, colore ipso cum aliquantulâ Morphinâ in Alcoole superfluo permanente.